

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-015851

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

C08L 61/06

G03F 7/023

H01L 21/027

(21)Application number : 07-167529

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1995

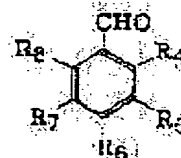
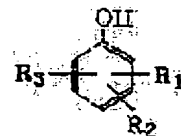
(72)Inventor : TAN SHIRO
KAWABE YASUMASA

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition having high resolution, wide defocus latitude, and heat resistance and also having sufficient deep UV curing property by using a specified alkali-soluble novolak resin and a quinonediazide compound.

SOLUTION: This composition contains an alkali-soluble resin obtained by condensing a phenol compound represented by the formula I, formaldehyde, an aromatic aldehyde represented by the formula II and a 1,2-quinonediazide compound. In the formulae, R1-R3, which may be the same or different, each represent hydrogen atom, a hydroxy group, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an alkenyl group, an aryl group, an aralkyl group or the like. R4-R8, which may be the same or different, each represent hydrogen atom, a hydroxy group, a formyl group, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkylene dioxy group mutually forming a ring or the like. However, at least two of R4-R8 are alkylenedioxy groups mutually forming a ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3534208

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-15851

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022			G 0 3 F 7/022	
C 0 8 L 61/06	L N F		C 0 8 L 61/06	L N F
G 0 3 F 7/023	5 1 1		G 0 3 F 7/023	5 1 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平7-167529

(22)出願日 平成7年(1995)7月3日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

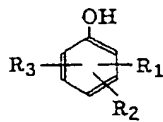
【課題】 高い解像度、広いデフォーカスラチチュード、耐熱性を有するとともに、Deep UV硬化性に富んだポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 特定のフェノール化合物と、ホルムアルデヒド及び特定の芳香族アルデヒド化合物とを縮合させて得られるアルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物とを含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト化合物。

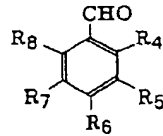
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるフェノール化合物と、ホルムアルデヒドおよび下記一般式(2)で示される芳香族アルデヒドを縮合させて得られるアルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

ここで、

R₁~R₃: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、

R₄~R₈: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ホルミル基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基、ただし、R₄~R₈のうち少なくとも2つは互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は輻射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に高い解像力、広いデフォーカスラチチュード、高耐熱性を備え、更にドライエッチング耐性を付与するための Deep UV 硬化性に富んだ微細加工用フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】本発明に成るポジ型フォトレジスト組成物は、半導体ウエハー、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5~3μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターンの加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォドファブリケーション工程等がある。

【0003】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂(例えばノボラック樹脂)と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶

解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。

【0004】また、結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」としてUSP-3, 666, 473号、USP-4, 115, 128号及びUSP-4, 173, 470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L. F. Thompson「Introduction to Micro lithography」)(ACS出版、No. 219号、P112~121)に記載されている。

【0005】また、特開平6-242601号公報には、ノボラック樹脂としてフェノール性化合物(フェノール、m-/p-クレゾール、キシレノール)と、芳香族アルデヒド(ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド)を含むアルデヒド類とを酸触媒の存在下で反応させて得られる低分子量を単離せずに、更にフェノール類及びホルムアルデヒドと縮合させて得られるノボラック樹脂が記載されている。そして、このノボラック樹脂にo-ナフトキノンジアジド化合物を含有させることにより、解像度、プロファイル、感度、焦点深度及び耐熱性等の諸特性のバランスに優れ、しかもスカムのない感光性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0006】また、USP-5, 266, 440号には、芳香族アルデヒド類(ベンズアルデヒド、サリシルアルデヒド)と、フェノール類(フェノール、m-/p-クレゾール、キシレノール、ナフトール、ビスフェノール)と、必要に応じてホルムアルデヒドとの縮合物からなるノボラック樹脂に、o-キノンジアジド化合物を含有させたフォトレジスト組成物が記載されている。このフォトレジスト組成物は、耐熱性に優れるという特性を有する。

【0007】また、特開平2-84414号公報には、ノボラック樹脂として、フェノール性化合物(フェノール、m-/p-クレゾール)、ホルムアルデヒド及びモノヒドロキシ芳香族アルデヒドからなるノボラック樹脂が記載されている。そして、ホルムアルデヒド及びモノヒドロキシ芳香族アルデヒドを含むアルデヒドの混合物からノボラック樹脂が調製されることにより、耐熱性、高解像力を有するポジ型感光性レジストが得られること

が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、超LSIなどの半導体基板の製造においては $1\mu\text{m}$ 以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされる。かかる用途においては、特に高い解像力、デフォーカスラチチュードが広く高耐熱性、露光マスクの形状を正確に写しとる高いパターン形状再現精度及び高生産性の観点からの高感度を有するフォトレジストが要求され、従来の上記ポジ型フォトレジストでは対応できないのが実状である。

【0009】また、近年、スルーブット向上の観点からより厳しいドライエッチング条件が用いられるに至り、露光・アルカリ溶液現像して得られたレジストパターンを更に加熱しつつ遠紫外線を照射して硬化せしめる「Deep UV硬化法」が適用される傾向にある（例えば、遠藤政孝等、「ポジ型フォトレジストの遠紫外線照射効果とそのリソグラフィーへの応用」；高分子論文集、Vol. 45, No. 10, pp. 771-776 (Oct. 1988)）。しかしながら、上記に挙げたような従来のフェノール、クレゾール、キシレノール主体のノボラック樹脂や、単に芳香族アルデヒドを用いて共縮合させたノボラック樹脂では、Deep UVによる硬化が不十分であった。

【0010】従って本発明の目的とする所は、特に半導体デバイスの製造において、(1)高い解像力を有するポジ型フォトレジスト組成物、(2)広いデフォーカスラチチュードを有するポジ型フォトレジスト組成物、(3)得られるレジスト像が耐熱性に優れるポジ型フォトレジスト組成物、(4)Deep UV硬化性に富んだポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0011】

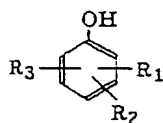
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、特定のアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を用いることにより、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0012】即ち、本発明の目的は、下記構成により達成することができる。

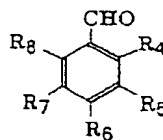
(1) 下記一般式(1)で示されるフェノール化合物と、ホルムアルデヒドおよび下記一般式(2)で示される芳香族アルデヒドを縮合させて得られるアルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物を含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【化2】



一般式(1)



一般式(2)

【0014】ここで、

R1~R3: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、

R4~R8: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ホルミル基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基、ただし、R4~R8のうち少なくとも2つは互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基である。

【0015】即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂として、下記一般式(1)で示されるフェノール化合物と、ホルムアルデヒド及び一般式(2)で示される芳香族アルデヒド化合物とを縮合して得られるアルカリ可溶性樹脂を用いることにより、高い解像力及び広いデフォーカスラチチュード、高耐熱性を有するとともに、ドライエッチング耐性を付与するためのDeep UV硬化性に優れたポジ型フォトレジストを提供することができる。

【0016】本発明に係るポジ型フォトレジスト組成物は、特に耐熱性が要求されるドライエッチング処理に好適に使用可能である。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】上記一般式(1)のR1~R3において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基の様な炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基が感度の点でより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基の様な炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基の様な炭素数2~4のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基がより好ましい。アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基もしくはクメニル基が好ましく、フェニル基が

5

より好ましい。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基もしくはクミル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基もしくはエトキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基がより好ましい。アリールカルボニル基としてはベンゾイルオキシ基が好ましい。

【0019】また、R₁～R₃は同一でもよく、異なってもよい。更に、各置換基の置換位置も特に限定されない。

【0020】上記一般式(1)で示されるフェノール類のより具体的な例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール等のキシレノール類、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、*o*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、*o*-エキトキシフェノール、*m*-エキトキシフェノール、*p*-エキトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*o*-プロポキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*o*-ブトキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、*o*-ビニルフェノール、*m*-ビニルフェノール、*p*-ビニルフェノール、*o*-アリルフェノール、*m*-アリルフェノール、*p*-アリルフェノール等のアルケニルフェノール類、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール等のトリメチルフェノール類、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール等のアリールフェノール類、*o*-ベンジルフェノール、*m*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール類、*o*-メトキシカルボニルフェノール、*m*-メトキシカルボニルフェノール、*p*-メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール類、*o*-ベンゾイルオキシフェノール、*m*-ベンゾイルオキシフェノール、*p*-ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール類、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等のハロゲン化フェノール類、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、フロログルシノール、ピロガロール等のポリヒドロキシベンゼン類等を示すことができるがこれらに限定されるものではない。

【0021】また、フェノール類のメチロール化物、例えばビスヒドロキシメチル-*p*-クレゾール等を用いることもできる。

【0022】これらの中で、フェノール、クレゾール類、キシレノール類、トリメチルフェノール類が好まし

6

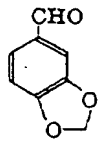
く、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノールがより好ましい。

【0023】更に、一般式(1)のフェノール化合物としては、2, 3-キシレノール又は3, 5-キシレノールと他のフェノール化合物との併用が好ましい。また例えば、特開平5-181270号、特開平5-323604号、特開平5-249666号、特開平5-232696号、特開昭60-164740号、特開平5-323605号、特開平4-226458号、特開平5-188590号及び特開平7-72623号等各公報に記載されている2～5個の芳香環を有するポリフェノール類と併用することができる。さらに2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルジフェニルメタンを好適に用いることができる。上記キシレノール又はこれらポリフェノール類の併用比率は、一般式(1)のフェノール化合物に対して30モル%以下、好ましくは20モル%以下であることが好ましい。

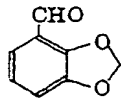
【0024】上記一般式(2)のR₄～R₈において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基もしくは*t*-ブチル基の様な炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基が感度の点でより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基もしくは*t*-ブトキシ基の様な炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基の様な炭素数2～4のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基がより好ましい。アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基もしくはクメニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基もしくはクミル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基としては、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基が好ましい。但し、R₄～R₈のうち少なくとも2つは互いに環を形成してなるアルキレンジオキシ基である必要がある。なお置換位置は特に制限されない。

【0025】一般式(2)で示される芳香族アルデヒド類のより具体的な例を以下に示すが、本発明において使用できる化合物はこれらに限定される訳ではない。

6】

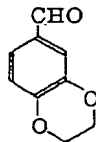


(3)

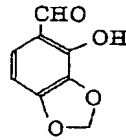


(4)

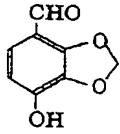
【化3】



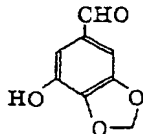
(5)



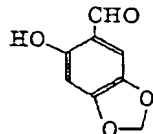
(6)



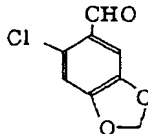
(7)



(8)



(9)



(10)

7】一般式(1)で示されるフェノール類と、
ルデヒド、一般式(2)で示される芳香族アル
との混合比率は、本発明の効果を十分に発揮す
必要な量の芳香族アルデヒド類を用いれば良
限定されないが、一般式(1)のフェノール類
ル%に対して芳香族アルデヒドは40モル%以*20

*下であることが好ましく、0.1~30モル%未満がさ
らに好ましい。

【0028】本発明の効果を十分に発揮するフェノール
類混合物と一般式(2)で示される芳香族アルデヒド類
との特に好ましい組み合わせと、その好ましい混合比を

m-クレゾール	;	30モル%以上	90モル%未満
2,3-キシレノール	;	10モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	0.1モル%以上	40モル%未満

しくは、

m-クレゾール	;	30モル%以上	80モル%未満
2,3-キシレノール	;	20モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	1モル%以上	30モル%未満

m-クレゾール	;	30モル%以上	90モル%未満
3,5-キシレノール	;	10モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	0.1モル%以上	40モル%未満

しくは、

m-クレゾール	;	30モル%以上	80モル%未満
3,5-キシレノール	;	20モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	1モル%以上	30モル%未満

m-クレゾール	;	30モル%以上	90モル%未満
p-クレゾール	;	1モル%以上	5モル%未満
2,3-キシレノール	;	10モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	0.1モル%以上	40モル%未満

しくは、

m-クレゾール	;	30モル%以上	80モル%未満
p-クレゾール	;	1モル%以上	5モル%未満
2,3-キシレノール	;	20モル%以上	70モル%未満
芳香族アルデヒド	;	1モル%以上	30モル%未満

ークレゾールを含まない系としては、以下に示
わせが好ましい。

【0029】

2,2'-ジヒドロキシー-5,5'-ジメチルジフェニルメタン;	
1モル%以上	30モル%未満
o-クレゾール	;
1モル%以上	20モル%未満

9		10
2, 3-キシレノール ;	40モル%以上	80モル%未満
2, 6-キシレノール ;	3モル%以上	20モル%未満
2, 3, 5-トリメチルフェノール ;		
	5モル%以上	40モル%未満
芳香族アルデヒド類 ;	1モル%以上	30モル%未満

より好ましくは

2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン ;		
	3モル%以上	20モル%未満
o-クレゾール ;	1モル%以上	10モル%未満
2, 3-キシレノール ;	40モル%以上	80モル%未満
2, 6-キシレノール ;	3モル%以上	20モル%未満
2, 3, 5-トリメチルフェノール ;		
	5モル%以上	30モル%未満
芳香族アルデヒド類 ;	1モル%以上	20モル%未満

【0030】本発明においては、更にホルムアルデヒドを必須成分として含み、その使用量は、一般式(1)で示されるフェノール類100モル%に対して20~150モル%であることが好ましく、50~120モル%が更に好ましい。尚、ホルムアルデヒドはホルムアルデヒド前駆体、即ち、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の形態で用いることもできる。更に第3成分として、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド類、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド等を使用することもできる。

【0031】縮合反応に用いる酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸及びシュウ酸等を使用することができ、中でもシュウ酸およびp-トルエンスルホン酸が好ましい。また、これらを併用して用いることもできる。

【0032】本発明の上記成分からなるノボラック樹脂の重量平均分子量は、3000~20000、好ましくは4000~18000、より好ましくは5000~16000の範囲であることが好ましい。3000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、20000を超えると現像速度が小さくなって感度が低下してしまう。本発明のノボラック樹脂は低分子量成分を除去し、除去した後の分子量が上記範囲にあるとき、最も効果を発揮する。ノボラック樹脂の低分子量成分の除去方法としては、特開昭60-45238、同60-97347、同60-140235、同60-189739、同64-14229、特開平1-276131、同2-60915、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同、4-122938等の公報に記載されている技術、例えば分別沈澱、分別溶解、カラムクロマトグラフィー等の方法により除去すると、スカム、耐熱性等の性能が向上するので更に好ましい。除去する低分子量成分の量は20重量%~70重量%が好ましく、30重量%~60重量%が更に好ましい。

【0033】ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のポリスチレン換算値

をもって定義される。また、ノボラック樹脂の分散度(重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比、即ちMw/Mn)は1.5~4.0、好ましくは1.8~3.5、更に好ましくは2.0~3.3である。4を越えると感度、耐熱性、プロファイル等の性能が損なわれる。他方、1.5未満ではノボラック樹脂を合成する上で高度の精製工程を要するので、実用上の現実性を欠き不適切である。

【0034】併用可能なアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂と相溶すれば特に限定されないが、ポリヒドロキシスチレン、アセトン-ビロガロール樹脂、アセトン-レゾルシン樹脂等が耐熱性を劣化させないので好ましい。

【0035】本発明では、感光物として1, 2-キノンジアジド化合物、特に1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル類を用いるが、これらは、以下に示すポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/又は-4-)スルホニルクロリドとを、塩基性触媒の存在下で、エステル化することにより得られる。

【0036】ポリヒドロキシ化合物の例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、

【0037】2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルペンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケト

11

ン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、

【0038】ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1、ノルジヒドログアイアレチン酸等のビス((ポリ)ヒドロキシフェニル)アルカン類、

【0039】3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、

【0040】ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル)-メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリール類、

【0041】エチレングリコール-ジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等のアルキレン-ジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類、

【0042】2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルトテロール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルトテロール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルペンテロール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキソール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルヘキソール等のポリヒドロキシビフェニル類、

【0043】4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシ)スルフィド類、

【0044】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス(ポリヒドロキシフェニル)エーテル類、

【0045】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォキシド類、

【0046】2, 2', 4, 4'-ジフェニルスルフォン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォン類、

【0047】トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4', 4''-トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3'', 4''-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、

12

2, 4, 6, 2', 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、

【0048】3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テトロール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7'-ヘキソール等のポリヒドロキシスピロビーインダン類、

【0049】3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキシスピロ[フタリド-3, 9'-キサテン]等のポリヒドロキシフタリド類、

【0050】モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類、

【0051】 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジ n -プロピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジ n -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルチオメチル)メシチレン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α' -ビス(3'', 5''-ジメチル-4''-ヒド

13

ロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α-メチル-α-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル) エチル]-4-[α', α'-ビス(3"-メチル-4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α-メチル-α-(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル) エチル]-4-[α', α'-ビス(3"-メトキシ-4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α-メチル-α-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-4-[α', α'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α-メチル-α-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-3-[α', α'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン等の特開平4-253058号公報に記載のポリヒドロキシ化合物、

【0052】p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、m-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、m-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシ-3-ブロムベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メトキシベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロベンゾイル) ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、α, α'-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシレン、α, α', α'-トリス(2, 3,

14

4-トリヒドロキシベンゾイル) メシチレン、
【0053】2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-エチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシ-5'-アセチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-3, 5-ジメチルフェノール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-ピロガロール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメトキシベンジル)-ピロガロール、2, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-1, 3, 4-トリヒドロキシフェノール、4, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-2, 4-ジメチルフェノール、4, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール等を挙げることができる。

【0054】また、ノボラック樹脂等フェノール樹脂の低核体を用いる事もできる。

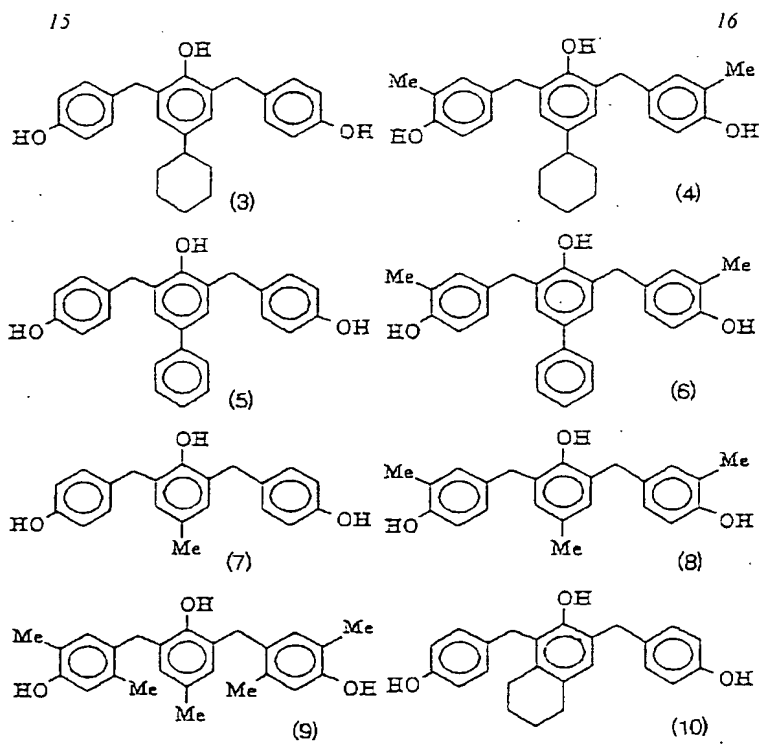
【0055】更に、以下に示すポリヒドロキシ化合物を用いることもできる。

【0056】

【化4】

(9)

特開平 9 - 1 5 8 5 1

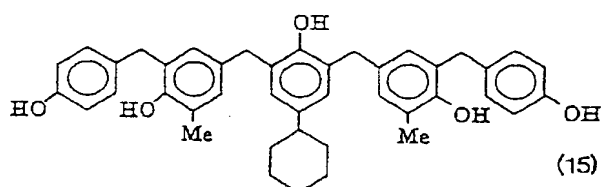
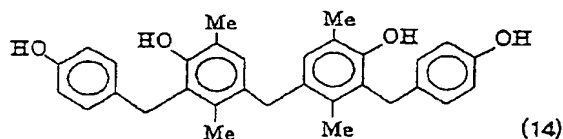
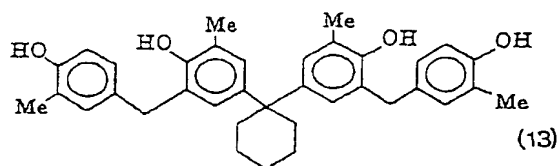
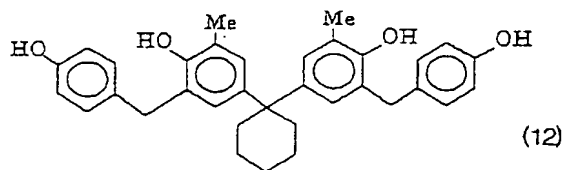
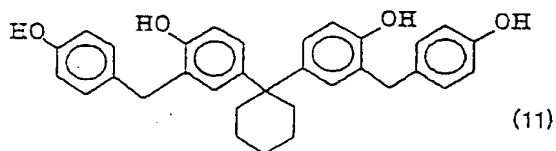


【0057】

【化5】

17

18



【0058】前記感光物のエステル化反応は、所定量のポリヒドロキシ化合物と、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホンクロリドとをジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレンあるいはジクロロエタン等の溶媒に溶かし、塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、4-ジメチルアミノピリジン等を滴下して縮合させる。得られた生成物は、水洗後精製し乾燥する。

【0059】通常のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られるが、合成条件又はポリヒドロキシ化合物の構造を選択することにより、ある特定の異性体のみを選択的にエステル化させることもできる。本発明でいうエステル化率は、この混合物の平均値として定義される。

【0060】このように定義されたエステル化率は、原料であるポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホンクロリドとの混合比により制御できる。即ち、添加された1,

2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホンクロリドは、実質上総てエステル化反応を起こすので、所望のエステル化率の混合物を得るためには、原料のモル比を調整すれば良い。

【0061】必要に応じて、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリドと1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロリドとを併用することもできる。また、前記方法における反応温度は、通常-20~60℃、好ましくは0~40℃である。

【0062】前記のような方法で合成される感光性化合物は、樹脂組成物として使用する際に、単独でもしくは2種以上混合してアルカリ可溶性樹脂に配合して使用されるが、その配合量は、ノボラック樹脂100重量部に対し該化合物5~150重量部、好ましくは20~100重量部である。この使用比率が5重量部未満では残膜率が著しく低下し、また150重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0063】本発明の組成物には、更に現像液への溶解促進のために、ポリヒドロキシ化合物を含有することができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-

フェノン、2, 3, 4, 4'-エ
 フェノン、2, 3, 4, 3',
 ドロキシベンゾフェノン、アセト
 樹脂、フロログルシド、2, 4,
 ルテトロール、4, 4'-チオビ
 キシ) ベンゼン、2, 2', 4,
 シジフェニル エーテル、2,
 ラヒドロキシジフェニルスルフォ
 , 4'-テトラヒドロキシジフェ
 ス (4-ヒドロキシフェニル) メ
 4-ヒドロキシフェニル) シクロ
 (α-メチルベンジリデン) ビス
 α'-トリリス (4-ヒドロキシフ
 ートリイソプロピルベンゼン、
 (4-ヒドロキシフェニル) -1
 ロピルベンゼン、1, 2, 2-トリ
 ニル) プロパン、1, 1, 2-トリ
 ル-4-ヒドロキシフェニル) プ
 5-テトラキス (4-ヒドロキシ
 1, 2-テトラキス (4-ヒドロ
 1, 1, 3-トリリス (ヒドロキ
 パラ [α, α, α', α'-テト
 シフェニル)] -キシレン等を挙

ポリヒドロキシ化合物は、キノ
 ン重量部に対して、通常100重量
 ~70重量部以下の割合で配合す

感光物及びアルカリ可溶性ノボラ
 溶剤としては、エチレングリコー
 、エチレングリコールモノエチル
 ソルブアセテート、エチルセロソ
 ン、エチレングリコールモノメチルエー
 コールモノエチルエーテル、プロ
 ルエーテルアセテート、プロピレ
 エーテルアセテート、トルエン、
 ルケトン、シクロヘキサノン、2
 ン酸エチル、2-ヒドロキシ-2
 エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒ
 2-ヒドロキシ-3-メチルブタ
 キシプロピオン酸メチル、3-メ
 チル、3-エトキシプロピオン酸
 プロピオン酸メチル、ビルビン酸
 チル、酢酸エチル、酢酸ブチル、
 モノメチルエーテルプロピオネー
 ける。これらの有機溶剤は単独
 み合わせて使用される。

メチルホルムアミド、N, N-
 、N-メチルアセトアミド、N,
 ミド、N-メチルピロリドン、ジ

メチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸
 点溶剤を混合して使用することができる。

【0067】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物に
 は、ストリーション等の塗布性を更に向上させるため
 に、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤とし
 ては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポ
 リオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチ
 レンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエー
 テル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリ
 オキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキ
 シエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエ
 チレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン
 ・ポリオキシプロピレンブツクコポリマー類、ソルビ
 タンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソ
 ルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエー
 ト、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステア
 レート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエ
 チレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン
 ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソル
 ビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタ
 ントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリ
 ステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸
 エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF

301, EF303, EF352 (新秋田化成(株)
 製)、メガファックF171, F173 (大日本インキ
 (株) 製)、フロラードFC430, FC431 (住友
 スリーエム(株) 製)、アサヒガードAG710, サー
 フロンS-382, SC101, SC102, SC10
 3, SC104, SC105, SC106 (旭硝子(株)
 製) 等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサン
 ポリマーKP341 (信越化学工業(株) 製) やアクリ
 ル酸系もしくはメタクリル酸系(共) 重合ポリフローN
 o. 75, No. 95 (共栄社 油脂化学工業(株)
 製) 等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配
 合量は、本発明の組成物中のアルカリ可溶性樹脂及びキ
 ノンジアジド化合物100重量部当たり、通常、2重量
 部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0068】これらの界面活性剤は単独で添加してもよ
 いし、また、いくつかの組み合わせで添加することもで
 きる。

【0069】本発明のポジ型フォトレジスト組成物用の
 現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、
 炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリ
 ウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミ
 ン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルア
 ミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエ
 チルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、
 ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等の
 アルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロ
 キシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリ

ン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0070】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じ、吸光剤、架橋剤、接着助剤等を配合することができる。吸光剤は、基板からのハレーションを防止する目的や透明基板に塗布した際の視認性を高める目的で、必要に応じて添加される。例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や、染料便覧(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 56, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 及び73、C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 及び210、C.I. Disperse Violet 43、C.I. Disperse Blue 96、C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C.I. Solvent Yellow 1 4, 16, 33 及び56、C.I. Solvent Orange 2 及び45、C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 及び49、C.I. Pigment Green 10、C.I. Pigment Brown 2 等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、アルカリ可溶性樹脂 100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、更に好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0071】架橋剤は、ポジ画像を形成するのに影響の無い範囲で添加される。架橋剤の添加の目的は、主に、感度調整、耐熱性の向上、耐ドライエッチング性向上等である。架橋剤の例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等にホルムアルデヒドを作用させた化合物、又はそのアルキル変性物や、エポキシ化合物、アルデヒド類、アジド化合物、有機過酸化物、ヘキサメチレンテトラミン等を挙げることができる。これらの架橋剤は、感光剤 100重量部に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合できる。架橋剤の配合量が10重量部を超えると感度が低下し、スカム(レジスト残渣)が生じるようになり好ましくない。

【0072】接着助剤は、主に、基板とレジストの密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザ

ン、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0073】これらの接着助剤は、アルカリ可溶性樹脂 100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0074】上記ポジ型フォトレジスト用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後プリベークして、所定のマスクを通して露光し、必要に応じて後加熱(PEB:Post Exposure Bake)を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。本発明はPS版にも用いられる。

【0075】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り、重量%を示す。

【0076】

【実施例】

ノボラック樹脂の合成

(1)ノボラック樹脂(a-1)の合成

m-クレゾール 81. 11g、p-クレゾール 4. 87g、2, 3-キシレノール 86. 13gおよびピペロナル 22. 52gを攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた500mLの三口フラスコに仕込み90℃で攪拌下、シュウ酸2水和物 5. 67gを添加した。30分後、浴温を130℃に上げ、更に8. 5時間攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで、ホルマリン水溶液(37. 32%) 120. 70gを30分かけて滴下させた。反応混合物を更に4時間リフラックスさせた。

【0077】次いで、3-エトキシプロピオン酸エチル 40gを添加した後、還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約1時間かけて200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。更に1時間常圧留去を行った後、徐々に1mmHgまで減圧して未反応のモノマー等を留去した。減圧留去には2時間を要した。

【0078】溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂の重量

23

平均分子量は5120（ポリスチレン換算）であった。このノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、攪拌下n-ヘキサン1000gを添加して更に室温下30分攪拌の後、1時間静置した。上層をデカンテーション除去した後、残った下層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し固形ノボラック（a-1）を得た。得られたノボラック樹脂（a-1）の重量平均分子量は10790（ポリスチレン換算）、分散度は2.6であった。

（2）ノボラック樹脂（a-2）の合成

m-クレゾール81.11g、p-クレゾール4.87g、2,3-キシレノール86.13g、ピペロナル22.52gおよびホルマリン水溶液（37.32%）30.12gを攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた500mLの三口フラスコに仕込み90℃で攪拌下、シュウ酸2水和物5.67gを添加した。30分後、浴温を130℃に上げ、更に12.5時間攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで、ホルマリン水溶液（37.32%）90.58gを30分かけて滴下させた。反応混合物を更に4時間リフラックスさせた。次いで、3-エトキシプロピオン酸エチル40gを添加した後、還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約1時間かけて200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。更に1時間常圧留去を行った後、徐々に1mmHgまで減圧して未反応のモノマー等を留去した。減圧留去には2時間を要した。

【0079】溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は5240（ポリスチレン換算）であった。このノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、攪拌下n-ヘキサン1000gを添加して更に室温下30分攪拌の後、1時間静置した。上層をデカンテーション除去した後、残った下層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し固形ノボラック（a-2）を得た。得られたノボラック樹脂（a-2）の重量平均分子量は11000（ポリスチレン換算）、分散度は2.6であった。

（3）ノボラック樹脂（a-3）の合成

2,3-キシレノール54.98gおよびピペロナル45.04gを攪拌機、還流冷却管および温度計を取り

24

付けた1000mLの三口フラスコに仕込み90℃で攪拌下、p-トルエンスルホン酸0.86gを添加した。30分後、浴温を130℃に上げ、更に5時間攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで、m-クレゾール162.21g、p-クレゾール9.73g、2,3-キシレノール117.28gおよびホルマリン水溶液（37.30%）241.53gを30分かけて滴下させた。反応混合物を更に4時間リフラックスさせた。次いで、3-エトキシプロピオン酸エチル100gを添加した後、浴温を80℃に下げた。反応混合物にイオン交換水300mLを加え攪拌、水洗およびデカンテーションを3回繰り返した。

【0080】次いで還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約1時間かけて200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。更に1時間常圧留去を行った後、徐々に1mmHgまで減圧して未反応のモノマー等を留去した。減圧留去には2時間を要した。溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は4170（ポリスチレン換算）であった。

【0081】このノボラック樹脂100gを1000gのアセトンに溶解し、攪拌下n-ヘキサン1500gを添加して更に室温下30分攪拌の後、1時間静置した。上層をデカンテーション除去した後、残った下層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し固形ノボラック（a-3）を得た。得られたノボラック樹脂（a-3）の重量平均分子量は8440（ポリスチレン換算）、分散度は2.5であった。

（4）ノボラック樹脂（a-4）～（a-10）の合成
表1記載のモノマーおよび芳香族アルデヒドを所定の重量仕込み、他は実施例（1）と同様に重合、分別を実施し、ノボラック樹脂（a-4）～（a-10）を得た。

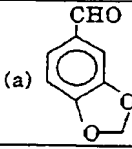
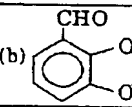
（表1中モノマー仕込みはモル比を表し、全モノマー仕込み量は計1.5モルとした。）

【0082】また、芳香族アルデヒドの仕込み量はモノマー仕込み量（1.5モル）に対するモル%で示した。）

【0083】

【表1】

表1 ノボラック樹脂(a-1~a-10)の合成

ノボラック樹脂	モノマー*	モノマー仕込み比	アルデヒド	アルデヒド添加モル%	分子量	分別後の分子量	分散度
a-1	m/p/2,3Xy	50/3/47	(a) 	10	5120	10790	2.6
a-2	m/p/2,3Xy	50/3/47	(a)	10	5240	11000	2.6
a-3	m/p/2,3Xy	50/3/47	(a)	10	4170	8440	2.5
a-4	m/p/2,3Xy	60/20/20	(a)	15	6290	13180	2.8
a-5	m/2,3Xy	60/40	(a)	15	4730	9170	2.6
a-6	m/p/3,5Xy	60/3/37	(a)	10	3870	7390	2.5
a-7	m/p	50/50	(a)	10	5720	10010	2.6
a-8	m/p/2,3Xy	50/3/47	(b) 	10	4860	9680	2.6

* m; m-クレゾール

p; p-クレゾール

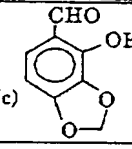
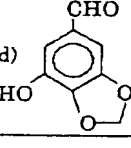
2,3Xy; 2,3-キシレノール

2,5Xy; 2,5-キシレノール

【0084】

【表2】

表1 ノボラック樹脂(a-1~a-10)の合成(つづき)

ノボラック樹脂	モノマー*	モノマー仕込み比	アルデヒド	アルデヒド添加モル%	分子量	分別後の分子量	分散度
a-9	m/p/2,3Xy	50/3/47	(c) 	10	5740	11270	2.7
a-10	m/p/2,3Xy	50/3/47	(d) 	10	5840	11560	2.7

* m; m-クレゾール

p; p-クレゾール

2,3Xy; 2,3-キシレノール

2,5Xy; 2,5-キシレノール

【0085】(5) ノボラック樹脂(a-11)の合成
 2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン 14. 27 g、o-クレゾール 5. 41 g、
 2, 3-キシレノール 198. 53 g、2, 3, 5-トリメチルフェノール 68. 10 g、2, 6-キシレノール 24. 43 g および ピペロナール 37. 53 g を攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた 1 L の三口フラスコに仕込み更に 3-エトキシプロピオン酸エチル 50 g を添加した。混合物を 90℃ で攪拌下、シュウ酸 2 水和物 0. 46 g を添加した。1 時間後、浴温を 130℃ に上げ、更に 30 時間攪拌し内容物をリフラックス

させた。次いで、シュウ酸 2 水和物 9. 46 g を再度添加した後、反応混合物を更に 13 時間リフラックスさせた。次いで、ホルマリン水溶液 (37. 30%) 24 5. 30 g を添加し、130℃ で 12 時間リフラックスさせ、3-エトキシプロピオン酸エチル 25 g を添加した。更に 6 時間リフラックスさせ再度 3-エトキシプロピオン酸エチル 25 g を添加した。次に、還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約 1 時間かけて 200℃ まで上げ、未反応のホルマリン、水等を留去した。留去には 3 時間を要した。加熱を停止し、内温が 180℃ まで低下したところで乳酸エチル 620 g を

27

徐々に滴下しノボラックの乳酸エチル溶液を得た。得られたノボラック樹脂 (a-11) の重量平均分子量は 3430 (ポリスチレン換算)、分散度は 2.3 であった。

(6) ノボラック樹脂 (b-1) ~ (b-2) の合成
表 2 記載のモノマーおよび芳香族アルデヒドを所定の重量仕込み、他は実施例 (1) と同様に重合、分別を実施し、ノボラック樹脂 (b-1) ~ (b-2) までを得 *

表 2 ノボラック樹脂 (b-1) ~ (b-2) の合成

ノボラック樹脂	モノマー・	モノマー仕込み比	アルデヒド	アルデヒド添加モル%	分子量	分別後の分子量	分散度
b-1	m/p/2,3Xy	50/3/47	ベンズアルデヒド	10	4470	8930	2.6
b-2	m/p/2,3Xy	50/3/47	サリチルアルデヒド	10	4290	8580	2.5

【0088】感光物の合成

(7) 感光物 (S-1) の合成

表 3 記載の化合物 (1) 62.9 g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 53.7 g、アセトン 800 mL を三つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。

【0089】次いで、トリエチルアミン 21.2 g を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中に注ぎ、生じた沈殿を口別し、水洗、乾燥を行い感光物 (S-1) を得た。

(8) 感光物 (S-2) の合成

表 3 記載の化合物 (2) 53.8 g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 53.7 g、アセトン 800 mL を三つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。

28

*た。(表 2 中モノマー仕込みはモル比を表し、全モノマー仕込み量は計 1.5 モルとした。

【0086】また、芳香族アルデヒドの仕込み量はモノマー仕込み量 (1.5 モル) に対するモル%で示した。

【0087】

【表 3】

【0090】次いで、トリエチルアミン 21.2 g を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中に注ぎ、生じた沈殿を口別し、水洗、乾燥を行い感光物 (S-2) を得た。

(9) 感光物 (S-3) の合成

表 3 記載の化合物 (3) 56.5 g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 53.7 g、アセトン 800 mL を三つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。

【0091】次いで、トリエチルアミン 21.2 g を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中に注ぎ、生じた沈殿を口別し、水洗、乾燥を行い感光物 (S-3) を得た。

【0092】

【表 4】

表3 感光物母核化合物

	化合物
(1)	
(2)	
(3)	

【0093】(10) ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価

上記(1)～(6)で得られたノボラック樹脂(a-1)～(a-11)および(b-1)～(b-4)、上記(7)～(9)で得られた感光物(S-1)～(S-3)、表5に示した溶剤(Y-1)～(Y-4)および表4に示したポリヒドロキシ化合物(P-1)～(P-3)を表5に示す割合で混合し、均一溶液とした後、孔

径0.10μmのマイクロフィルターを用いてろ過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、真空吸着式ホットプレートで90℃、60秒間乾燥して膜厚が1.02μmのレジスト膜を得た。

【0094】

【表5】

表4 ポリヒドロキシ化合物

	化合物
P-1	
P-2	
P-3	

【0095】

【表6】

表-5 ポジ型フォトリソスト組成物

	ノボラック樹脂		感光物		ポリヒドロキシ化合物		溶 剤	
	種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量
実施例 1	a-1	100	S-2	80	P-1	40	Y-2/Y-4	560/140
実施例 2	a-2	100	S-1	90	P-3	45	Y-1	745
実施例 3	a-3	100	S-3	75	P-2	35	Y-1	665
実施例 4	a-4	100	S-2	60	P-1	30	Y-2/Y-4	480/120
実施例 5	a-5	100	S-1	80	P-3	40	Y-3	700
実施例 6	a-6	100	S-3	75	P-2	40	Y-1	680
実施例 7	a-7	100	S-2	75	P-1	35	Y-2/Y-4	530/135
実施例 8	a-8	100	S-1	80	P-3	40	Y-3	700
実施例 9	a-9	100	S-3	90	P-2	40	Y-1	580/150
実施例 10	a-10	100	S-2	80	P-1	40	Y-1	700
実施例 11	a-11	100	S-2	85	P-2	40	Y-2/Y-4	570/140
比較例 1	b-1	100	S-2	80	P-1	40	Y-2/Y-4	560/140
比較例 2	b-2	100	S-2	80	P-1	40	Y-2/Y-4	560/140

Y-1; エチルセロソルブアセテート

Y-2; ヒドロキシプロピオン酸エチル

Y-3; メトキシプロピオン酸エチル

Y-4; β-エトキシプロピオン酸エチル

【0096】この膜に縮小投影露光装置（ニコン社製縮小投影露光装置NSR-2005i9C）を用い露光した後、110℃で60秒間PEBを行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。このようにして得

られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを評価した。結果を表6に示す。

【0097】

【表7】

表6 評価結果

	相対感度	解像力 μm	デフォーカス μm	耐熱性 $^{\circ}\text{C}$	DeepUV 硬化性
実施例 1	1.3	0.28	1.7	145	○
実施例 2	1.4	0.28	1.8	145	○
実施例 3	1.4	0.28	1.9	145	○
実施例 4	1.3	0.29	1.6	145	○
実施例 5	1.4	0.30	1.6	140	○
実施例 6	1.3	0.29	1.7	145	○
実施例 7	1.3	0.30	1.6	140	○
実施例 8	1.3	0.29	1.7	145	○
実施例 9	1.5	0.30	1.6	145	○
実施例 10	1.5	0.29	1.7	145	○
実施例 11	1.4	0.28	1.9	145	○
比較例 1	1.0	0.36	1.0	135	△
比較例 2	1.2	0.32	1.2	135	△

【0098】感度は0.4 μm のマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、比較例1の感度との相対値で示した。解像力は0.40 μm のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を示す。デフォーカスラチチュードは実効感度において0.40 μm のレジストパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を走査型電子顕微鏡で断面観察して評価した。

【0099】耐熱性は0.50 μm のラインパターンのエッジ部が丸くなり始める温度で示した。DeepUV硬化性は、前記方法によりシリコンウエハー上に形成されたレジストパターンを、大日本スクリーン社製AEW-612装置を用い加熱昇温させながら（初期温度100 $^{\circ}\text{C}$ 、最終温度200 $^{\circ}\text{C}$ ）、遠紫外線を60秒間照射し、その後、レジストパターンを酢酸イソアミルに1分間浸漬（エッチング）し、乾燥後、走査型電子顕微鏡で観察して評価した。表中の記号を以下に示す。

【0100】○：レジストパターンが全くエッチングされず、また、パターンの変形、荒れを生じない場合（硬

化が完全）。

△：基板とレジストパターンの間にわずかにエッチングが観察された場合か、あるいは、パターンの荒れや変形がわずかである場合。

×：基板とレジストパターンの間が大きくエッチングされたり、あるいは、パターンの変形、荒れが大きい場合。

【0101】表6に示される評価結果から、本発明に係るポジ型フォトリソは、相対感度、解像力、デフォーカスラチチュード、耐熱性に優れるとともに、DeepUV硬化性に富むことが確認された。

【0102】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高い解像力、広いデフォーカスラチチュードを有し、得られるレジスト像が耐熱性に優れるとともに、DeepUV硬化性に富んだポジ型フォトリソ組成物が得られる。